

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-234597

(43)Date of publication of application : 23.08.1994

---

(51)Int.Cl. C30B 29/30  
C30B 15/00  
C30B 15/10  
C30B 15/14  
C30B 15/32  
G02F 1/35  
// H01S 3/109

---

(21)Application number : 05-022539

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 10.02.1993

(72)Inventor : MAKIKAWA SHINJI  
RIYUUOU TOSHIHIKO

---

## (54) LITHIUM TANTALATE SINGLE CRYSTAL AND ITS PRODUCTION

### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a lithium tantalate single crystal which has low laser beam absorptivity and therefore is considered as a useful laser beam higher harmonic generating material and also to provide its production method.

CONSTITUTION: The lithium tantalate single crystal contains  $\leq 1$ ppm each of iridium and rhodium in it. In this production method of the single crystal, lithium tantalate is pulled up by the Czochralski method using a crucible provided with an after-heater. Further, a noble metal contg. no rhodium, e.g. iridium is used as the material for all the parts e.g. the crucible, after-heater, after-heater cover and seed holder that are heated to the temp., at which rhodium is volatilized.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.03.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2875699

[Date of registration] 14.01.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right] 30.06.2000

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The iridium and the rhodium which are contained in a lithium tantalate single crystal are 1 ppm, respectively. Lithium tantalate single crystal characterized by being the following.

[Claim 2] The manufacture approach of the lithium tantalate single crystal characterized by using all the parts that serve as temperature to which a rhodium volatilizes in the manufacture approach of a lithium tantalate single crystal of pulling up a lithium tantalate single crystal with a Czochralski process using the crucible which has an after heater as the noble metals which do not contain a rhodium.

[Claim 3] The manufacture approach of a lithium tantalate single crystal of having indicated all the parts used as the temperature to which a rhodium volatilizes to claim 2 made into iridium.

[Claim 4] The manufacture approach of a lithium tantalate single crystal of having indicated the crucible, the after heater, the after heater free wheel plate, and the seed electrode holder to claim 2 which becomes as a thing made from noble metals which does not contain a rhodium.

[Claim 5] Pull-up ambient atmosphere of a lithium tantalate single crystal The manufacture approach of the lithium tantalate single crystal indicated to claims 2, 3, or 4 characterized by becoming as an inert gas ambient atmosphere containing the oxygen of 0.2 - 1.5 capacity %.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to a lithium tantalate (it outlines the following LiTaO<sub>3</sub>) single crystal especially LiTaO<sub>3</sub> single crystal made useful as a second harmonic generation ingredient of laser light, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] Manufacture of LiTaO<sub>3</sub> single crystal fuses the powder of LiTaO<sub>3</sub>, and a massive object with a metal crucible, and is performed by the so-called Czochralski process (it is written as a CZ process below) into which it contacts making this rotate seed crystal, and this is pulled up gradually, and a single crystal is pulled up and is grown up. A deer is carried out and it is wavelength to this about this LiTaO<sub>3</sub> single crystal. 800-900nm It is wavelength when laser light is irradiated. 400-500nm Although this is made useful as a second harmonic generation ingredient of laser light since the 2nd higher harmonic occurs Into this crystal 400-500nm If there is absorption, in order for luminous intensity to fall, it is not suitable as a component for optics. Moreover, about the lithium niobate with which the intermediary is known by this as a second harmonic generation ingredient like LiTaO<sub>3</sub> single crystal, it is 1 ppm about the iron concentration as an impurity. Although the following, then such a disadvantageous thing to escape are known With LiTaO<sub>3</sub> single crystal, it is 1 ppm about iron concentration. There is a fault of becoming inadequate as an optical element stabilized since the absorption of light was seen also as the following.

[0003] In addition, about the manufacture approach of this LiTaO<sub>3</sub> single crystal, the melting point of LiTaO<sub>3</sub> single crystal is abbreviation. Although the platinum whose melting point is more than this, a platinum rhodium alloy, and iridium are used for this crucible since it is 1,650 degrees C The melting point platinum There is a possibility that a crucible may be damaged at 1,769 degrees C since it is close to the melting point of LiTaO<sub>3</sub> single crystal. From a rhodium melting into this melt in a platinum rhodium alloy, and this mixing and coloring during a training crystal An iridium crucible is used about this and it is this gas ambient atmosphere. Considering as the inert gas ambient atmosphere containing the oxygen of 0.5 - 2.5 capacity % is proposed (refer to JP,4-11513,B).

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, if the after heater made indispensable [ at the time of a pull-up of LiTaO<sub>3</sub> single crystal ] even in this case is used as a platinum rhodium alloy, the phenomenon in which coloring takes place by mixing of the rhodium from this after heater will occur, and When using LiTaO<sub>3</sub> single crystal as a second harmonic generation ingredient 400-500nm Since a rhodium and iridium also corresponded to this as an impurity metal with absorption, it turned out that these cures are needed.

[0005]

[Means for Solving the Problem] This invention is a thing about LiTaO<sub>3</sub> single crystal which solved such disadvantage and a trouble, and its manufacture approach. For this LiTaO<sub>3</sub> single crystal, the iridium and the rhodium which are contained in this are 1 ppm, respectively. It is what is characterized by being the following. In the manufacture approach of LiTaO<sub>3</sub> single crystal of pulling up LiTaO<sub>3</sub> single crystal by the CZ process using the crucible with which this manufacture approach has an after heater The part used as the temperature to which a rhodium volatilizes, for example, a crucible, an after heater, The noble metals which do not contain a rhodium for all of an after heater free wheel plate and a seed electrode holder, For example, it is characterized by considering as iridium and this is the pull-up ambient atmosphere of LiTaO<sub>3</sub> single crystal again. It is characterized by considering as the inert gas ambient atmosphere containing the oxygen of 0.2 - 1.5 capacity %.

[0006] Namely, the result examined variously that LiTaO<sub>3</sub> single crystal made useful [ this invention

persons ] as a second harmonic generation ingredient of laser light and its manufacture approach should be developed, The iridium which is the after heater and crucible ingredient which are used about this LiTaO<sub>3</sub> single crystal at the time of this crystal pulling, A rhodium is wavelength. 400-500nm From it being a thing with absorptivity, laser light The iridium as a metal impurity contained in LiTaO<sub>3</sub> single crystal and a rhodium are 1 ppm, respectively. While finding out that it should carry out the following if this after heater and crucible are used as a platinum rhodium alloy at the time of manufacture of this LiTaO<sub>3</sub>, a rhodium will oxidize at an elevated temperature compared with iridium -- having -- easy -- especially -- Since it becomes remarkable above 1,000 degrees C Since the rhodium which oxidized when the rhodium was included in the part used as the temperature to which a rhodium volatilizes at the time of LiTaO<sub>3</sub> crystal pulling is taken in in melt from an ambient atmosphere, penetration and this are taken in also in a single crystal and a single crystal colors It shall be required to make such all parts into iridium, for example, it shall consist this crucible, an after heater, an after heater free wheel plate, a reflector, a seed electrode holder, etc. of iridium material, Moreover, although to make this ambient atmosphere into the inert gas ambient atmosphere containing oxygen is needed at the time of this LiTaO<sub>3</sub> crystal pulling this amount of oxygen LiTaO<sub>3</sub> single crystal colors under by 0.2 capacity % -- if it is made [ more ] than 1.5 capacity % -- the iridium content in LiTaO<sub>3</sub> single crystal -- 1 ppm It found out that it became impossible to consider as the following, and this invention was completed. This is explained further in full detail below.

[0007]

[Function] The iridium by which this LiTaO<sub>3</sub> single crystal is contained in this for this invention about LiTaO<sub>3</sub> single crystal and its manufacture approach, It is 1 ppm about a rhodium, respectively. According to [ it is characterized by becoming as the following and ] this, this single crystal is wavelength. 400-500nm Since laser light will not be absorbed, become what this makes useful as a second harmonic generation ingredient, and The part used as the temperature to which a rhodium volatilizes in this manufacture approach, for example, a crucible, The noble metals which do not contain a rhodium for an after heater, an after heater free wheel plate, a reflector, a seed electrode holder, etc., For example, it is oxygen about the inert gas [ shall consist of iridium and ] ambient atmosphere at the time of this pull-up. 0.5-1.5 The thing, then LiTaO<sub>3</sub> single crystal obtained capacity % Included are not colored. The content of iridium and a rhodium is 1 ppm. The profitableness that it can consider as the following is given.

[0008] Although iridium, a rhodium, etc. which are used as the ingredient are mixed into LiTaO<sub>3</sub> single crystal from the crucible used at the time of a pull-up of the single crystal in a CZ process, an after heater, a reflector, a seed holder, etc., LiTaO<sub>3</sub> single crystal by this invention Also for the iridium and the rhodium which are mixed into this LiTaO<sub>3</sub> single crystal, these are the wavelength of LiTaO<sub>3</sub> single crystal. 400-500nm Since laser light is absorbed and the operation as a second harmonic generation ingredient of the laser light of this LiTaO<sub>3</sub> single crystal is weakened For each of these, the amount as an impurity in LiTaO<sub>3</sub> single crystal is 1 ppm. It is found out that to consider as the following is required. \*\*\*\* -- this amount -- 1 ppm if it is the following -- wavelength 400-500nm Since most laser absorption of light is lost As for this LiTaO<sub>3</sub> single crystal, wavelength this 800-900nm The profitableness that it can be used now as a charge of the green wood from a higher harmonic by laser light is given.

[0009] The content of the iridium as an impurity which this described above although this invention relates to LiTaO<sub>3</sub> single crystal and its manufacture approach again, and a rhodium is 1 ppm. It is related with LiTaO<sub>3</sub> single crystal which is the following, and its manufacture approach. The manufacture approach of this LiTaO<sub>3</sub> single crystal is 1 ppm about iridium and a rhodium content. Since it says that it considers as the following, when pulling up LiTaO<sub>3</sub> single crystal by the CZ process, Although considered as the thing made from iridium, without a platinum rhodium alloy carrying out the part which becomes beyond the temperature to which a rhodium volatilizes, for example, a crucible, an after heater, a reflector, a seed electrode holder, etc. According to this, can prevent mixing to the single crystal of the rhodium which is easy to melt into LiTaO<sub>3</sub> single crystal compared with iridium, and since there is little iridium, the amount which melts into a single crystal compared with a rhodium It is 1 ppm about the impurity content of the iridium in the target LiTaO<sub>3</sub> single crystal, and a rhodium. It can consider as the following.

[0010] Manufacture of this LiTaO<sub>3</sub> single crystal is the abbreviation after carrying out weighing capacity and specifically mixing a lithium carbonate with a purity of 4 Ns and tantalum oxide so that it may become a predetermined mole ratio. Temporary quenching is carried out at 900 degrees C, and this is put into the crucible made from iridium. It heats and dissolves in temperature of 1,650 degrees C or more. Subsequently, what is necessary is to set the reflector made from iridium homogeneous as a crucible, an after heater, an after heater free wheel plate, and a seed electrode holder, and to be made just to let the temperature gradient of LiTaO<sub>3</sub> single crystal under growth be the optimal thing on this crucible, in this case, although what is

necessary is to immerse the seed crystal of  $\text{LiTaO}_3$  in this melt, to pull up seed crystal slowly under inert atmospheres, such as nitrogen gas, argon gas, and gaseous helium, and just to grow up  $\text{LiTaO}_3$  single crystal into this seed crystal.

[0011] Since each of the end crater which gets in order to pull up a single crystal according to this, a reflector, after heaters, after heater free wheel plates, and seed electrode holders is made into the thing of iridium nature It is lost that  $\text{LiTaO}_3$  single crystal which it is lost that a rhodium will melt into melt from now on, therefore is made into the purpose by existence of this rhodium colors, and For  $\text{LiTaO}_3$  single crystal obtained from it being rare for iridium to melt into melt rather than a rhodium, the content of the iridium as a metal impurity and a rhodium is 1 ppm. It is the following, therefore wavelength 400-500nm Absorbing laser light is lost.

[0012] However, when the inert gas ambient atmosphere at the time of crystal pulling does not contain oxygen even in this case, Or though oxygen is included, the amount of oxygen  $\text{LiTaO}_3$  single crystal obtained under 0.2 capacity % for the oxygen defect by the oxygen deficiency when few colors black. Heat treatment is needed in atmospheric air separately for decolorization, and this oxygen density When it increases more than 1.5 capacity %, iridium, The content of the iridium as a metal impurity in the  $\text{LiTaO}_3$  single crystal which the rhodium oxidized, was mixed to melt and raised is 1 ppm. Since it stops becoming the following, this inert gas ambient atmosphere is oxygen. To carry out 0.5- 1.5 capacity content is needed.

[0013] In addition, what is necessary is for the equipment shown in drawing 1 just to perform the manufacture approach of  $\text{LiTaO}_3$  single crystal by this invention. Although drawing 1 shows drawing of longitudinal section of the  $\text{LiTaO}_3$  single-crystal manufacturing installation by this invention, the after heater free wheel plate 8 made from iridium is laid the after heater 2 made from iridium, or on it through the reflector 3 made from iridium on the crucible 1 made from iridium, and this is put into the melt 4 which fused the mixture of a lithium carbonate and tantalum oxide by this crucible 1. Manufacture of  $\text{LiTaO}_3$  single crystal from this melt 4 The seed crystal 6 of  $\text{LiTaO}_3$  currently supported by this melt by the seed holder 7 made from iridium is immersed. It is oxygen gas to the up space of this crucible 1. Although what is necessary is just to pull up up slowly, filling the inert gas of which 0.2- 1.5 capacity % content is done, and rotating this seed crystal Are good to consider as the thing made from iridium, if the after heater free wheel plate 8, the reflector 3, and the seed holder 7 who use it here can also do it. According to this, the content of the iridium as a metal impurity and a rhodium is 1 ppm. The profitableness that  $\text{LiTaO}_3$  single crystal made into the purpose which is the following can be obtained easily is given.

[0014]

[Example] Next, the example of this invention and the example of a comparison are given.

477g of lithium carbonates with one to example 2 purity of 4 Ns, and 7,523g of tantalum oxide -- weighing capacity -- carrying out -- mixing -- abbreviation since temporary quenching is carried out to 900 degrees C -- this -- diameter 150mmphi and die length it puts into 150mm and the crucible made from iridium with a thickness of 2mm -- it heated at 1,650 or more degrees C, and this was dissolved.

[0015] Subsequently, the diameter of 5mm of X-axis bearing and the seed crystal of  $\text{LiTaO}_3$  single crystal with a die length of 50mm are immersed in this melt. this gas ambient atmosphere -- oxygen 0.2% -- or -- After considering as the nitrogen-gas-atmosphere mind which carries out 1.5 capacity content As seed crystal is slowly raised by 4mm/o'clock in rate and the temperature gradient of  $\text{LiTaO}_3$  single crystal in crystal growth is held [ cm ] in 5 degrees C /right above [ melt ] at the after heater installed on the crucible at this time, when  $\text{LiTaO}_3$  single crystal is grown up, 25 hours after Diameter 75mmphi, Die length Since  $\text{LiTaO}_3$  100mm single crystal was obtained, it is the wavelength of this thing. 400-500nm When the content concentration of the laser absorption of light, iridium, and a rhodium was investigated, the result as shown in Table 1 which carries out a postscript was obtained.

[0016] The ingredient of the crucible used in the one to example of comparison 7 example and an after heater is used as iridium or a platinum rhodium alloy as shown in Table 1. The oxygen density in the inert gas ambient atmosphere under pull-up was shown in Table 1. The place which it was made to change by 0.1 - 1.6 capacity %, and also created  $\text{LiTaO}_3$  single crystal by the same approach as an example, The result as written together to Table 1 about the content concentration of the laser light absorption of this  $\text{LiTaO}_3$  single crystal, iridium, and a rhodium was obtained. In addition, in the example 1 of a comparison, the solid-liquid interface became a convex at the melt side, will be twisted immediately, and was not able to stabilize and carry out crystal training as the crystal grew.

[0017]

[Table 1]

		ルツボ材料	アフター材料	酸素濃度	400-500nm吸収	イリジウム濃度	ロジウム濃度
実施例	1	イリジウム	イリジウム	0.2%	なし	0.5ppm	0.2ppm
	2	イリジウム	イリジウム	1.5%	なし	0.8ppm	0.3ppm
比較例	1	イリジウム	イリジウム	0.1%	—	—	—
	2	イリジウム	イリジウム	1.6%	5%低下	3.0ppm	0.5ppm
	3	イリジウム	白金ロジウム	0.2%	5%低下	0.5ppm	1.2ppm
	4	イリジウム	白金ロジウム	1.5%	10%低下	2.5ppm	5.0ppm
	5	白金ロジウム	イリジウム	0.2%	15%低下	0.6ppm	10.0ppm
	6	白金ロジウム	イリジウム	1.5%	25%低下	3.0ppm	20.0ppm
	7	白金ロジウム	白金ロジウム	0.2%	20%低下	1.0ppm	15.0ppm

[0018]

[Effect of the Invention] The iridium by which this LiTaO<sub>3</sub> single crystal is contained in this LiTaO<sub>3</sub> single crystal as this invention described this above about LiTaO<sub>3</sub> single crystal and its manufacture approach, A rhodium is 1 ppm, respectively. In the manufacture approach of LiTaO<sub>3</sub> single crystal of it being characterized by being the following and pulling up LiTaO<sub>3</sub> single crystal by the CZ process using the crucible with which this manufacture approach has an after heater It is characterized by using all of the part used as the temperature to which a rhodium volatilizes, for example, a crucible, an after heater, an after heater free wheel plate, and a seed electrode holder as the metal which does not contain a rhodium, for example, iridium.

[0019] A deer is carried out and it is wavelength in this LiTaO<sub>3</sub> single crystal. 400-500nm The content of iridium with a possibility of absorbing beam light, and a rhodium is 1 ppm. In LiTaO<sub>3</sub> single crystal which the profitableness of becoming useful as the 2nd higher-harmonic ingredient of high quality with little light absorption was given, and was made by this manufacture approach since it considered as the following, the content of iridium and a rhodium is 1 ppm. The profitableness of becoming the following is given.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

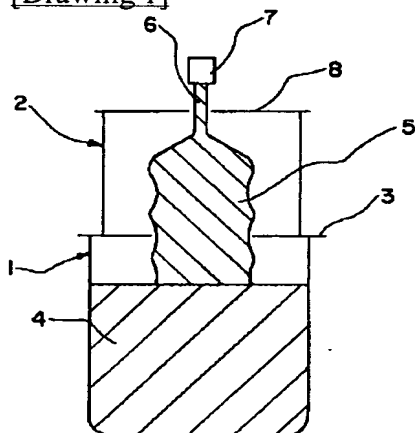
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DRAWINGS

---

[Drawing 1]



[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-234597

(43)公開日 平成 6 年(1994) 8 月23日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 3 0 B 29/30	B	8216-4G		
15/00	Z			
15/10				
15/14				
15/32				

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-22539

(22)出願日 平成 5 年(1993) 2 月10日

(71)出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号

(72)発明者 牧川 新二

群馬県安中市磯部 2 丁目13番 1 号 信越化

学工業株式会社精密機能材料研究所内

(72)発明者 流王 俊彦

群馬県安中市磯部 2 丁目13番 1 号 信越化

学工業株式会社精密機能材料研究所内

(74)代理人 弁理士 山本 充一 (外 1 名)

(54)【発明の名称】 タンタル酸リチウム単結晶およびその製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 本発明はレーザー光の吸収性が小さく、したがってレーザー光の高調波発生材料として有用とされるタンタル酸リチウム単結晶およびその製造方法の提供を目的とするものである。

【構成】 本発明のタンタル酸リチウム単結晶は、タンタル酸リチウム単結晶中に含まれるイリジウム、ロジウムがそれぞれ 1 ppm 以下であることを特徴とするものであり、この製造方法はアフターヒーターを有するつばを用いてチョコラルスキー法によってタンタル酸リチウム単結晶を引上げるタンタル酸リチウム単結晶の製造方法において、ロジウムが揮発する温度となる個所、例えばるつば、アフターヒーター、アフターヒーターフタ、シードホルダーを全てロジウムを含まない貴金属、例えばイリジウムとすることを特徴とするものである。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】タンタル酸リチウム単結晶中に含まれるイリジウム、ロジウムがそれぞれ1 ppm 以下であることを特徴とするタンタル酸リチウム単結晶。

【請求項2】アフターヒーターを有するつばを用いてチョコラルスキー法によってタンタル酸リチウム単結晶を引上げるタンタル酸リチウム単結晶の製造方法において、ロジウムが揮発する温度となる個所を全てロジウムを含まない貴金属とすることを特徴とするタンタル酸リチウム単結晶の製造方法。

【請求項3】ロジウムが揮発する温度となる個所を全てイリジウムとする請求項2に記載したタンタル酸リチウム単結晶の製造方法。

【請求項4】るつば、アフターヒーター、アフターヒーターフタ、シードホルダーをロジウムを含まない貴金属製のものとする請求項2に記載したタンタル酸リチウム単結晶の製造方法。

【請求項5】タンタル酸リチウム単結晶の引上げ雰囲気をもつ0.2～1.5容量%の酸素を含む不活性ガス雰囲気としてなることを特徴とする請求項2、3または4に記載したタンタル酸リチウム単結晶の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はタンタル酸リチウム（以下 $\text{LiTaO}_3$ と略記する）単結晶、特にレーザー光の第2高調波発生材料として有用とされる $\text{LiTaO}_3$ 単結晶およびその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 $\text{LiTaO}_3$ 単結晶の製造は $\text{LiTaO}_3$ の粉末、塊状物を金属製するつばで熔融し、これに種結晶を回転させながら接触してこれを徐々に引上げて単結晶を引上げ成長させる、いわゆるチョコラルスキー法（以下CZ法と略記する）によって行なわれている。しかして、この $\text{LiTaO}_3$ 単結晶についてはこれに波長800～900nmのレーザー光を照射すると、波長400～500nmの第2高調波が発生することから、これはレーザー光の第2高調波発生材料として有用のものとされているのであるが、この結晶に400～500nmの吸収があると光の強度が低下するために光学用素子として適さないものになる。また、これについては $\text{LiTaO}_3$ 単結晶と同様に第2高調波発生材料として知られているニオブ酸リチウムについては不純物としての鉄濃度を1 ppm 以下とすればこのような不利の免れることが知られているのであるが、 $\text{LiTaO}_3$ 単結晶では鉄濃度を1 ppm 以下としても光の吸収がみられるために安定した光学素子としては不十分なものになるという欠点がある。

【0003】なお、この $\text{LiTaO}_3$ 単結晶の製造方法については、 $\text{LiTaO}_3$ 単結晶の融点が約1,650℃であることから、このるつばには融点がこれ以上である白金、白金-ロジウム合金、イリジウムが用いられているが、白金は

融点が1,769℃で $\text{LiTaO}_3$ 単結晶の融点に近いためにるつばが破損するおそれがあり、白金-ロジウム合金ではロジウムがこの融液に溶け込んでこれが育成結晶中に混入して着色するということから、これについてはイリジウムるつばを使用し、このガス雰囲気を0.5～2.5容量%の酸素を含む不活性ガス雰囲気とすることが提案されている（特公平4-11513号公報参照）。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、この場合でも $\text{LiTaO}_3$ 単結晶の引上げ時に不可欠とされるアフターヒーターを白金-ロジウム合金とするとこのアフターヒーターからのロジウムの混入によって着色が起るという現象が発生するし、 $\text{LiTaO}_3$ 単結晶を第2高調波発生材料とするときに400～500nmに吸収をもつ不純物金属としてはロジウム、イリジウムもこれに該当することから、これらの対策が必要とされることが判った。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明はこのような不利、問題点を解決した $\text{LiTaO}_3$ 単結晶およびその製造方法に関するものであり、この $\text{LiTaO}_3$ 単結晶はこれに含まれるイリジウム、ロジウムがそれぞれ1 ppm 以下であることを特徴とするものであり、この製造方法はアフターヒーターを有するつばを用いてCZ法によって $\text{LiTaO}_3$ 単結晶を引上げる $\text{LiTaO}_3$ 単結晶の製造方法において、ロジウムが揮発する温度となる個所、例えばるつば、アフターヒーター、アフターヒーターフタ、シードホルダーを全てロジウムを含まない貴金属、例えばイリジウムとすることを特徴とするものであり、これはまた $\text{LiTaO}_3$ 単結晶の引上げ雰囲気を0.2～1.5容量%の酸素を含む不活性ガス雰囲気とすることを特徴とするものである。

【0006】すなわち、本発明者らはレーザー光の第2高調波発生材料として有用とされる $\text{LiTaO}_3$ 単結晶およびその製造方法を開発すべく種々検討した結果、この $\text{LiTaO}_3$ 単結晶についてはこの単結晶引上げ時に使用するアフターヒーターおよびるつば材料であるイリジウム、ロジウムが波長400～500nmのレーザー光を吸収性をもつものであることから、 $\text{LiTaO}_3$ 単結晶中に含まれる金属不純物としてのイリジウム、ロジウムはそれぞれ1 ppm 以下とすべきであることを見出すと共に、この $\text{LiTaO}_3$ の製造時においてはこのアフターヒーターとるつばを白金-ロジウム合金とするとロジウムはイリジウムに比べて高温で酸化されやすく、特に1,000℃以上では顕著となるので、 $\text{LiTaO}_3$ 単結晶引上げ時にロジウムが揮発する温度となる個所にロジウムを含むと酸化されたロジウムが雰囲気から融液中に溶け込み、これが単結晶中にも取り入れられて単結晶が着色するので、このような個所を全てイリジウムとすることが必要で、例えばこのるつば、アフターヒーター、アフターヒーターフタ、リフレクター、シードホルダーなどをイリジウム材からなるものとする

こと、またこの $\text{LiTaO}_3$ 単結晶引上げ時においてはこの雰

囲気を酸素を含む不活性ガス雰囲気とすることが必要とされるのであるが、この酸素量は0.2容量%未満ではLiTaO<sub>3</sub>単結晶が着色し、1.5容量%より多くするとLiTaO<sub>3</sub>単結晶中のイリジウム含有量を1ppm以下とすることができなくなることを見出して本発明を完成させた。以下にこれをさらに詳述する。

【0007】

【作用】本発明はLiTaO<sub>3</sub>単結晶およびその製造方法に関するもので、このLiTaO<sub>3</sub>単結晶はこれに含まれるイリジウム、ロジウムをそれぞれ1ppm以下としてなることを特徴とするものでこれによればこの単結晶が波長400～500nmのレーザー光を吸収しなくなるのでこれが第2高調波発生材料として有用とするものとなるし、この製造方法においてロジウムが揮発する温度となる個所、例えばるつぼ、アフターヒーター、アフターヒーターフタ、リフレクター、シードホルダーなどをロジウムを含まない貴金属、例えばイリジウムからなるものとし、この引上げ時における不活性ガス雰囲気は酸素を0.5～1.5容量%含むものとすれば得られるLiTaO<sub>3</sub>単結晶を着色することがなく、イリジウム、ロジウムの含有量が1ppm以下のものとしてできるという有利性が与えられる。

【0008】本発明によるLiTaO<sub>3</sub>単結晶はLiTaO<sub>3</sub>単結晶中にはCZ法での単結晶の引上げ時に使用されるるつぼ、アフターヒーター、リフレクター、シードホルダーなどから、その材料とされるイリジウム、ロジウムなどが混入されるのであるが、このLiTaO<sub>3</sub>単結晶中に混入されるイリジウム、ロジウムもこれらがLiTaO<sub>3</sub>単結晶の波長400～500nmのレーザー光を吸収してこのLiTaO<sub>3</sub>単結晶のレーザー光の第2高調波発生材料としての作用を弱めるので、これらはいずれもLiTaO<sub>3</sub>単結晶中の不純物としての量が1ppm以下のものとして必要であることが見出され、事実この量が1ppm以下であれば波長が400～500nmのレーザー光の吸収も殆どなくなるので、このLiTaO<sub>3</sub>単結晶はこれを波長が800～900nmのレーザー光による高調波発生材料として使用できるようになるという有利性が与えられる。

【0009】本発明はまたLiTaO<sub>3</sub>単結晶およびその製造方法に関するものであるが、これは前記した不純物としてのイリジウム、ロジウムの含有量が1ppm以下であるLiTaO<sub>3</sub>単結晶およびその製造方法に関するものである。このLiTaO<sub>3</sub>単結晶の製造方法はイリジウム、ロジウム含有量を1ppm以下とするということから、CZ法でLiTaO<sub>3</sub>単結晶を引上げるとき、ロジウムが揮発する温度以上となる個所、例えばるつぼ、アフターヒーター、リフレクター、シードホルダーなどを白金-ロジウム合金とはせずにイリジウム製のものとするのであるが、これによればイリジウムに比べてLiTaO<sub>3</sub>単結晶に溶け込み易いロジウムの単結晶への混入を防止することができるし、イリジウムはロジウムに比べて単結晶に溶け込む量が少な

いので、目的とするLiTaO<sub>3</sub>単結晶中のイリジウム、ロジウムの不純物含有量を1ppm以下とすることができる。

【0010】このLiTaO<sub>3</sub>単結晶の製造は、具体的には純度4Nの炭酸リチウムと酸化タンタルを所定のモル比となるように秤量して混合したのち、約900℃で仮焼し、これをイリジウム製のるつぼに入れて1,650℃以上の温度に加熱して融解する。ついで、この融液にLiTaO<sub>3</sub>の種結晶を浸漬し、窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガスなどの不活性雰囲気下で種結晶をゆっくり引上げて、この種結晶にLiTaO<sub>3</sub>単結晶を成長させていけばよいが、この場合、このるつぼの上には、るつぼと同質のイリジウムで作られたリフレクター、アフターヒーター、アフターヒーターフタ、シードホルダーをおいて、成長中のLiTaO<sub>3</sub>単結晶の温度勾配を最適のものとするようにすればよい。

【0011】これによれば単結晶を上げるためのるつぼ、リフレクター、アフターヒーター、アフターヒーターフタ、シードホルダーがいずれもイリジウム性のものとされているので、これからロジウムが融液中に溶け込むことがなくなり、したがってこのロジウムの存在によって目的とするLiTaO<sub>3</sub>単結晶が着色するということがなくなるし、イリジウムがロジウムよりも融液に溶け込むことが少ないことから、得られるLiTaO<sub>3</sub>単結晶は金属不純物としてのイリジウム、ロジウムの含有量が1ppm以下であり、したがって波長が400～500nmのレーザー光を吸収することがなくなる。

【0012】しかし、この場合でも単結晶引上げ時における不活性ガス雰囲気は酸素を含まない場合、または酸素を含むとしてもその酸素量が0.2容量%未満と少ない場合には酸素欠乏による酸素欠陥のために得られるLiTaO<sub>3</sub>単結晶が黒色に着色し、脱色のために別途大気中で熱処理が必要となるし、この酸素濃度が1.5容量%より多くなるとイリジウム、ロジウムが酸化されてメルトに混合し、育成されたLiTaO<sub>3</sub>単結晶中の金属不純物としてのイリジウムの含有量が1ppm以下とならなくなるので、この不活性ガス雰囲気は酸素を0.5～1.5容量含有するものとして必要とされる。

【0013】なお、本発明によるLiTaO<sub>3</sub>単結晶の製造方法は例えば図1に示した装置で行なえばよい。図1は本発明によるLiTaO<sub>3</sub>単結晶製造装置の縦断面図を示したものであるが、これはイリジウム製のるつぼ1の上にイリジウム製リフレクター3を介してイリジウム製のアフターヒーター2またはその上にイリジウム製アフターヒーターフタ8が載置されており、このるつぼ1には炭酸リチウムと酸化タンタルとの混合物を溶融した融液4が入れられている。この融液4からのLiTaO<sub>3</sub>単結晶の製造は、この融液にイリジウム製シードホルダー7で支持されているLiTaO<sub>3</sub>の種結晶6を浸漬し、このるつぼ1の上部空間に酸素ガスを0.2～1.5容量%含有する不活性ガスを満たしてこの種結晶を回転させながらゆっくりと上方

に引上げればよいが、ここに使用するアフターヒーターフタ8、リフレクター3およびシードホルダー7もできればイリジウム製のものとすることがよく、これによれば金属不純物としてのイリジウム、ロジウムの含有量が1ppm以下である目的とするLiTaO<sub>3</sub>単結晶を容易に得ることができるという有利性が与えられる。

【0014】

【実施例】つきに本発明の実施例、比較例をあげる。

実施例1～2

純度4Nの炭酸リチウム477gと酸化タンタル7,523gとを秤量して混合し、約900℃に仮焼してからこれを直径150mmφ、長さ150mm、肉厚2mmのイリジウム製るつぽに入れ、1,650℃以上に加熱してこれを融解した。

【0015】ついでこの融液にX軸方位の直径5mm、長さ50mmのLiTaO<sub>3</sub>単結晶の種結晶を浸漬し、このガス雰囲気酸素を0.2%または1.5容量含有する窒素ガス雰囲気としてから、種結晶を4mm/時の速度でゆっくり上昇させ、このときるつぽの上に設置したアフターヒーターで結晶成長中のLiTaO<sub>3</sub>単結晶の温度勾配を融液直上で5\*

\*℃/cmに保持するようにしてLiTaO<sub>3</sub>単結晶を成長させたところ、25時間後に直径75mmφ、長さ100mmのLiTaO<sub>3</sub>単結晶が得られたので、このものの波長400～500nmのレーザー光の吸収、イリジウム、ロジウムの含有濃度をしらべたところ、後記する表1に示したとおりの結果が得られた。

【0016】比較例1～7

実施例で使用したるつぽ、アフターヒーターの材料を表1に示したようにイリジウムまたは白金-ロジウム合金とし、引上げ中の不活性ガス雰囲気中の酸素濃度を表1に示したように0.1～1.6容量%で変化させたほかは実施例と同じ方法でLiTaO<sub>3</sub>単結晶を作成したところ、このLiTaO<sub>3</sub>単結晶のレーザー光吸収、イリジウム、ロジウムの含有濃度について表1に併記したとおりの結果が得られた。なお、比較例1では結晶が成長するにつれ、固液界面が融液側に凸となり、すぐにねじられてしまい、安定して結晶育成することができなかった。

【0017】

【表1】

		るつぽ材料	アフターヒーター材料	酸素濃度	400～500nm吸収	イリジウム濃度	ロジウム濃度
実施例	1	イリジウム	イリジウム	0.2%	なし	0.5ppm	0.2ppm
	2	イリジウム	イリジウム	1.5%	なし	0.8ppm	0.3ppm
比較例	1	イリジウム	イリジウム	0.1%	—	—	—
	2	イリジウム	イリジウム	1.6%	5%低下	3.0ppm	0.5ppm
	3	イリジウム	白金ロジウム	0.2%	5%低下	0.5ppm	1.2ppm
	4	イリジウム	白金ロジウム	1.5%	10%低下	2.5ppm	5.0ppm
	5	白金ロジウム	イリジウム	0.2%	15%低下	0.6ppm	10.0ppm
	6	白金ロジウム	イリジウム	1.5%	25%低下	3.0ppm	20.0ppm
	7	白金ロジウム	白金ロジウム	0.2%	20%低下	1.0ppm	15.0ppm

【0018】

【発明の効果】本発明はLiTaO<sub>3</sub>単結晶およびその製造方法に関するもので、これは前記したようにこのLiTaO<sub>3</sub>単結晶はこのLiTaO<sub>3</sub>単結晶中に含まれるイリジウム、ロジウムがそれぞれ1ppm以下であることを特徴とするものであり、この製造方法はアフターヒーターを有するるつぽを用いてCZ法によってLiTaO<sub>3</sub>単結晶を引上げるLiTaO<sub>3</sub>単結晶の製造方法において、ロジウムが揮発する温度となる個所、例えばるつぽ、アフターヒーター、アフターヒーターフタ、シードホルダーを全てロジウムを含まない金属、例えばイリジウムとすることを特徴とするものである。

【0019】しかして、このLiTaO<sub>3</sub>単結晶には波長400～500nmのビーム光を吸収するおそれのあるイリジウ

ム、ロジウムの含有量が1ppm以下とされるので、光吸収の少ない高品質の第2高調波材料として有用なものになるという有利性が与えられ、この製造方法で作られたLiTaO<sub>3</sub>単結晶にはイリジウム、ロジウムの含有量が1ppm以下のものになるという有利性が与えられる。

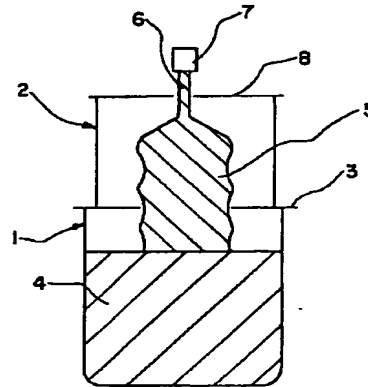
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によるLiTaO<sub>3</sub>単結晶製造方法に使用されるLiTaO<sub>3</sub>単結晶引上げ装置の縦断面図を示したものである。

【符号の説明】

1…イリジウム製るつぽ、2…イリジウム製アフターヒーター、3…イリジウム製リフレクター、4…融液、5…LiTaO<sub>3</sub>単結晶、6…種結晶、7…イリジウム製シードホルダー、8…イリ

【図1】



---

フロントページの続き(51)Int.Cl.<sup>3</sup>

G 0 2 F 1/35

// H 0 1 S 3/109

識別記号

5 0 5

弁内整理番号

9316-2K

8934-4M

F I

技術表示箇所